FABRICATION OF Bi_2Te_3 AND PbTe BASED THERMOELECTRIC MATERIALS USING HOT PRESSED METHOD AND ITS SEEBECK COEFFICIENT UNDER LARGE TEMPERATURE DIFFERENCE

Nur Zahidah Izzati Binti Mohd Sallehin

A thesis submitted in partial fulfilment for the degree of
MASTER OF SCIENCE

UNIVERSITI SAINS ISLAM MALAYSIA

JUNE 2022

Notes: *If the thesis is **confidential**, please attach with the letter from the organization with period andreasons for confidentiality.
The **restricted thesis will be published as online access (fulltext) after 3 years from the dateproduced.

ACKNOWLEDGEMENTS

In the name of ALLAH, the Most Gracious and Most Merciful.

Grateful to ALLAH SWT and His Messenger Muhammad SAW, praises to ALLAH for giving me the strength to endure all the challenges in completing this study.

I would like to express my gratitude and appreciation to my supervisor Dr Nadhrah Md Yatim for her guidance throughout this research study. Her useful comment, patience, engagement and persistent encouragement throughout the learning process of this master thesis are priceless. May ALLAH bless the knowledge.

Bunches of love and thanks to my family for their love and endless support mentally and financially. Thank you for always being there for me. Thank you for being my force.

I would like to thank the Faculty of Science and Technology (FST), Universiti Sains Islam Malaysia (USIM), Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) and last but not least the laboratory staff from both universities for the support, guidance and assistance during the research and data collecting.

Not to forget, my appreciation goes to my friends who always support, laugh and cry with me. Eventually, I would like to thank those who have been involved in my study directly or indirectly.

ABSTRAK

Bahan termoelektrik berguna dalam menukar sisa haba kepada elektrik selagi wujudnya perbezaan suhu (ΔT). Bahan termoelektrik (TE) berasaskan bismuth telluride (Bi_2Te_3) dan plumbum telluride (PbTe) adalah bahan tercanggih pada julat suhu rendah dan sederhana 300-500 K dan 500-900 K, masing-masing. Pekali Seebeck ialah salah satu sifat termoelektrik yang menentukan prestasinya melalui angka-merit (ZT) tanpa dimensi. Kaedah fabrikasi biasa bahan TE adalah menggunakan pensinteran plasma percikan (SPS) di bawah tekanan tinggi (20-50 MPa), suhu (773-1373 K) dan di bawah aliran arus kerana output prestasi tinggi dan masa yang singkat (5-30 minit). Namun, peralatan tersebut tidak terdapat di Malaysia. Sebaliknya, ukuran Seebeck yang dibuat secara konvensional menggunakan probe panas diukur di bawah perbezaan suhu kecil (sΔT) yang tidak mewakili keadaan sebenar operasi bahan. Oleh itu, kajian ini adalah untuk menyiasat kaedah fabrikasi alternatif menggunakan mesin penekan panas yang tersedia secara meluas dan mengkaji kelakuan Seebecknya di bawah perbezaan suhu yang besar (lΔT). Empat jenis sampel sasaran telah dibuat menggunakan kaedah ini, iaitu n-$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$, n-$PbTe_{0.8}Se_{0.2}$, p-$Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$ dan p-$Pb_{0.4}Sn_{0.6}Te$. Dua kaedah penyediaan sampel telah dikaji, menggunakan kaedah nisbah jisim atom dan isipadu. Dalam kaedah jisim atom, jumlah berat molekul sebatian dikira diikuti dengan peratusan jisim setiap bahan untuk mendapatkan jumlah ketumpatan sebatian. Kemudian, jumlah jisim serbuk sebatian dikira untuk menghasilkan jisim setiap bahan. Manakala dalam kaedah nisbah isipadu, ketumpatan setiap bahan dalam sebatian digunakan untuk mengira jumlah yang diperlukan setiap sebatian. Sampel kemudian dimampatkan di bawah tekanan, suhu dan masa yang berbeza-beza untuk mendapatkan pengoptimuman. Komposisi sampel telah disahkan menggunakan Spektroskopi Penyebaran Tenaga (EDS) manakala Seebeck dan rintangan sampel diukur menggunakan probe panas dalaman dan probe 4 mata. Kajian ini berjaya menghasilkan bahan termoelektrik pukal berasaskan Bi_2Te_3 dan PbTe menggunakan kaedah penekan panas. Sampel menggunakan pengiraan jisim atom (AM) menunjukkan nisbah komposisi yang paling hampir n-$Bi_{2.2}Te_{2.6}Se_{0.2}$, p-$Bi_{0.6}Sb_{1.6}Te_{2.8}$, n-$Pb_{1.1}Te_{0.7}Se_{0.2}$ dan p-$Pb_{0.7}Sn_{0.2}Te_{1.1}$ yang direka di bawah tekanan dan masa penahanan 13 MPa dan 17 minit pada suhu 423 K dan 493 K masing-masing. Seebeck untuk n-$Bi_{2.2}Te_{2.6}Se_{0.2}$ pada suhu bilik ialah -53 µV/K yang memberikan 65% lebih rendah berbanding komposisi literatur $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ tetapi sampel n-$Pb_{1.1}Te_{0.7}Se_{0.2}$ memberikan Seebeck yang serupa daripada -249 µV/K. Keputusan yang sama diperolehi bagi kedua-dua sampel p-$Bi_{0.6}Sb_{1.6}Te_{2.8}$ dan p-$Pb_{0.5}Sn_{0.2}Te_{1.1}$ yang menunjukkan perbezaan yang ketara dalam lΔT berbanding sΔT literatur. Sebaliknya, semua sampel menunjukkan kerintangan elektrik yang lebih tinggi sedikit daripada dalam literatur juga telah dibincangkan. Dapat disimpulkan bahawa bahan termoelektrik boleh dibuat menggunakan kaedah penekan panas sebagai kaedah alternatif dengan kos yang lebih rendah. Walaupun prestasinya lebih rendah daripada kaedah SPS, ia boleh dipertingkatkan dengan meningkatkan suhu, tekanan dan masa. Implikasi kajian ini boleh menggalakkan kajian

bahan termoelektrik berprestasi tinggi di Malaysia dan membangunkan minat dalampemulihan haba sisa.

ABSTRACT

Thermoelectric material is useful in converting heat waste to electricity as long there isexist of temperature difference (ΔT). Bismuth telluride (Bi_2Te_3) and lead telluride (PbTe) based thermoelectric (TE) materials are state-of-art materials at a low and medium temperature range of 300 – 500 K and 500 – 900 K, respectively. Seebeck coefficient is one of the thermoelectric properties that determine its performance through dimensionless figure-of-merit (ZT). The common fabrication method of TE materials is using the spark plasma sintering (SPS) under high pressure (20 to 50 MPa), temperature (773 to 1373 K) and under the flow of current due to its high performances output and a short time (5 to 30 minutes). However, the equipment is not available in Malaysia. On the other hand, the measurement of Seebeck conventionally made using a hot probe is measured under a small temperature difference (sΔT) which doesn't represent the real condition of operation of the material. Therefore, this study is to investigate an alternative fabrication method using a widely available hot press machineand study its Seebeck behaviour under large temperature differences (lΔT). Four targettypes of samples were made using this method, which is n-$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$, n-$PbTe_{0.8}Se_{0.2}$,p-$Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$ and p-$Pb_{0.4}Sn_{0.6}Te$. Two methods of preparation of sample were studied,using atomic mass and volume ratio method. In the atomic mass method, the total molecular weight of the compound was calculated followed by the percentage mass ofeach material to get the total density of the compound. Then, the total mass of compoundpowder was calculated to produce the mass of each material. Meanwhile, in the volumeratio method, the density of each material in the compound was used to calculate the required amount of each compound. Samples were then compressed under varied pressure, temperature and time to obtain optimization. Compositions of samples were confirmed using the Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) while Seebeck and resistivity samples were measured using an in-house hot probe and 4-point probe. This study successfully fabricated Bi_2Te_3 and PbTe based bulk thermoelectric materials using the hot press method. Samples using atomic mass (AM) calculation show the closest composition ratio of n- $Bi_{2.2}Te_{2.6}Se_{0.2}$, p- $Bi_{0.6}Sb_{1.6}Te_{2.8}$, n-$Pb_{1.1}Te_{0.7}Se_{0.2}$ and p-$Pb_{0.7}Sn_{0.2}Te_{1.1}$ which fabricated under pressure and holding time of 13 MPa and 17 minutes at a temperature of 423 K and 493 K respectively. Seebeck for n-$Bi_{2.2}Te_{2.6}Se_{0.2}$at room temperature is -53 µV/K which gives 65% lower compared to the literature composition of $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ but n-$Pb_{1.1}Te_{0.7}Se_{0.2}$ samples give similar Seebeck of -249 µV/K. Similar results were obtained for both p-$Bi_{0.6}Sb_{1.6}Te_{2.8}$ and p-$Pb_{0.5}Sn_{0.2}Te_{1.1}$ samples which shows a significant difference in lΔT as compared to sΔT of literature. On the other hand, all samples showed slightly higher electrical resistivity than in the literature also has been discussed. It can be concluded that thermoelectric materials could be fabricated using the hot press method as an alternative method at a lower cost.Although its performance is lower than the SPS method, it could be improved by increasing the temperature, pressure and time. The implication of this study could encourage high-performance thermoelectric materials study in Malaysia and develop aninterest in waste heat recovery.

الملخص

تعتبر المواد الكهروحرارية مفيدة في تحويل النفايات الحرارية إلى كهرباء طالما يوجد فرق في درجة الحرارة (ΔT). تعتبر المواد الكهروحرارية القائمة على البزموت تيلورايد (Bi_2Te_3) وتيلورايد الرصاص ($PbTe$) من أحدث المواد في نطاق درجات حرارة منخفضة ومتوسطة تتراوح بين 300–500 كلفن و 500–900 كلفن ، على التوالي. معامل سيبيك هو أحد الخواص الكهروحرارية التي تحدد أدائه من خلال شخصية بلا أبعاد (ZT). طريقة التصنيع الشائعة لمواد TE هي تلبيد شرارة البلازما (SPS) تحت ضغط عالٍ (20 إلى 50 ميجا باسكال) ، ودرجة حرارة (773 إلى 1373 كلفن) وتحت تدفق التيار بسبب الأداء العالي الناتج ووقت قصير (من 5 إلى 30 دقيقة). ومع ذلك ، فإن المعدات غير متوفرة في ماليزيا. من ناحية أخرى ، يتم قياس قياس Seebeck الذي يتم إجراؤه تقليديًا باستخدام مسبار ساخن تحت اختلاف بسيط في درجة الحرارة ($s\Delta T$) والذي لا يمثل الحالة الحقيقية لتشغيل المادة. لذلك ، تهدف هذه الدراسة إلى التحقيق في طريقة تصنيع بديلة باستخدام آلة ضغط ساخن متاحة على نطاق واسع ودراسة سلوك سيبيك تحت اختلافات كبيرة في درجات الحرارة ($l\Delta T$). تم عمل أربعة أنواع من العينات المستهدفة باستخدام هذه الطريقة ، وهي $n\text{-}Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ و $n\text{-}PbTe_{0.8}Se_{0.2}$ و $p\text{-}Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$ و $p\text{-}Pb_{0.4}Sn_{0.6}Te$. تم دراسة طريقتين لتحضير العينة باستخدام طريقة نسبة الكتلة الذرية والحجم. في طريقة الكتلة الذرية ، تم حساب الوزن الجزيئي الكلي للمركب متبوعًا بنسبة الكتلة المئوية لكل مادة للحصول على الكثافة الإجمالية للمركب. ثم تم حساب الكتلة الكلية للمسحوق المركب لإنتاج كتلة كل مادة. وفي الوقت نفسه ، في طريقة نسبة الحجم ، تم استخدام كثافة كل مادة في المركب لحساب الكمية المطلوبة لكل مركب. تم بعد ذلك ضغط العينات تحت ضغط ودرجة حرارة ووقت متنوع للحصول على التحسين. تم تأكيد تكوين العينات باستخدام التحليل الطيفي للتشتت للطاقة (EDS) بينما تم قياس عينات سيبيك وعينات المقاومة باستخدام مسبار ساخن داخلي ومسبار من 4 نقاط. نجحت هذه الدراسة في تصنيع المواد الكهروحرارية السائبة القائمة على Bi_2Te_3 و $PbTe$ باستخدام طريقة الضغط الساخن. تُظهر العينات باستخدام حساب الكتلة الذرية (AM) أقرب نسبة تكوين لـ $n\text{-} Bi_{2.2}Te_{2.6}Se_{0.2}$ ، $p\text{-} Bi_{0.6}Sb_{1.6}Te_{2.8}$ ، $n\text{-}Pb_{1.1}Te_{0.7}Se_{0.2}$ و $p\text{-}Pb_{0.7}Sn_{0.2}Te_{1.1}$ والتي تم تصنيعها تحت ضغط وقوة تحمل 13 ميجا باسكال و 17 دقيقة عند درجة حرارة 423 كلفن و 493 كلفن على التوالي. Seebeck لـ $n\text{-}Bi_{2.2}Te_{2.6}Se_{0.2}$ عند درجة حرارة الغرفة هي ‎-53 V / K مما يعطي 65٪ أقل مقارنة بتركيبة الأدب لـ $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ لكن

عينات $n\text{-}Pb_{1.1}Te_{0.7}Se_{0.2}$ تعطي عينات مماثلة لـ Seebeck من -249 µV / K. تم الحصول على نتائج مماثلة لكل من عينات $p\text{-}Bi_{0.6}Sb_{1.6}Te_{2.8}$ و $p\text{-}Pb_{0.5}Sn_{0.2}Te_{1.1}$ والتي تظهر فرقًا كبيرًا في $l\Delta T$ مقارنةً بـ $s\Delta T$ من الأدبيات. من ناحية أخرى ، أظهرت جميع العينات مقاومة كهربائية أعلى قليلاً مما كانت عليه في الأدبيات التي تمت مناقشتها أيضًا. يمكن استنتاج أن المواد الكهروحرارية يمكن تصنيعها باستخدام طريقة الضغط الساخن كطريقة بديلة وبتكلفة أقل. على الرغم من أن أدائها أقل من طريقة SPS ، إلا أنه يمكن تحسينها عن طريق زيادة درجة الحرارة والضغط والوقت. يمكن أن تؤدي الآثار المترتبة على هذه الدراسة إلى تشجيع دراسة المواد الكهروحرارية عالية الأداء في ماليزيا وتطوير الاهتمام باستعادة الحرارة المهدرة.

TABLE OF CONTENT

CONTENT **PAGES**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

LIST OF ABBREVIATIONS

ZT	Dimensionless Figure-of-Merit
ρ	Electrical resistivity
α	Seebeck coefficient
T	Absolute temperature
ρ	Electrical Resistivity
TEG	Thermoelectric Generator
Bi_2Te_3	Bismuth Telluride
PbTe	Lead Telluride
SPS	Spark Plasma Sintering
LΔT	Large Temperature Difference
sΔT	Small Temperature Difference
OTEC	Ocean Thermal Electric Conversion
h^+	Holes
e^-	Electron
ΔT	Temperature Difference
ΔV	Voltage Difference
Q	Amount of Heat
I	Electric Current
π_{ab}	Peltier Coefficient
Σ	Thomson Coefficient
Si	Silicon
Cu_2Se	Copper Selenide
SnSe	Tin Selenide
Ge	Germanium
PANI	Polyaniline
PEDOT	Poly (3,4-ethylene dioxythiophene)
PSS	Polystyrene sulfonate
CPs	Coordination Polymers
SiGe	Silicon-Germanium
STEG	Segmented Thermoelectric Generator
CTEG	Cascaded Thermoelectric Generator

TE	Thermoelectric
TECs	Thermoelectric Coolers
O_2	Oxygen
PAS	Plasma-Activated Sintering
v	Volume
r	Radius
h	Height
ρ	Density
m	Mass
UKM	Universiti Kebangsaan Malaysia
USIM	Universiti Sains Islam Malaysia
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscope